

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-142895

(43)Date of publication of application : 31.05.1990

(51)Int.CI.

C10M169/02
//(C10M169/02
C10M101:02
C10M117:02
C10M103:04
C10M103:02)
C10N 10:02
C10N 10:04
C10N 10:08
C10N 20:00
C10N 30:00
C10N 30:02
C10N 30:08
C10N 50:10

(21)Application number : 63-294722

(71)Applicant : NIPPON KOUYU:KK
NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 24.11.1988

(72)Inventor : MATSUMOTO KAZUHIRO
MARUYAMA KAZUSHI
TSURU EIJI

(54) COMPOUND GREASE EXCELLENT IN HIGH-TEMPERATURE PROPERTY FOR OIL WELL PIPE

(57)Abstract:

PURPOSE: To impart a high dropping point and a high yield point and improve the thermosetting property and high-temp. airtightness at a sealing part of metal-metal contact by compounding a specific calcium composite soap-based grease with a solid lubricant and a soft metal powder.

CONSTITUTION: A fatty acid component comprising a higher fatty acid (e.g., stearic acid) and a lower fatty acid (e.g., acetic acid) in a molar ratio of the higher to the lower of (1:0.5)–(1:3), pref. 1:1, is saponified with a hydroxide, alcoholate, etc., of calcium to give calcium salts of fatty acids as a thickener. The thickener is compound into a base oil comprising a mineral and/or synthetic oil to produce a calcium composite soap-based grease with a dropping point of at least 250° C. 30–60wt.% said grease is compounded with 40–70wt.% mixture of a solid lubricant having a max. particle diameter of 50μm or less (e.g., graphite) with a soft metal powder having a max. particle diameter of 50μm or less (e.g., zinc powder) in a wt. ratio of the solid lubricant to the metal powder of (1:2)–(1:3).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑫公開特許公報(A)

平2-142895

⑬Int.Cl.

C 10 M 169/02

識別記号

庁内整理番号

6779-4H※

⑭公開 平成2年(1990)5月31日

審査請求 有 請求項の数 1 (全12頁)

⑮発明の名称 高温特性の優れた油井管用コンパウンドグリース

⑯特 願 昭63-294722

⑰出 願 昭63(1988)11月24日

⑱発明者 松本 一博 神奈川県大和市上和田2409

⑲発明者 丸山 和士 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

⑳発明者 都留 英司 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

㉑出願人 株式会社日本礦油 東京都大田区西六郷3丁目22番5号

㉒出願人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉓代理人 弁理士 小田 治親

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

高温特性の優れた油井管用コンパウンドグリース

2. 特許請求の範囲

鉱油及び、合成油をベースに、脂肪酸がステアリン酸のような高級脂肪酸と、酢酸のような低級脂肪酸とを、組み合せたもののカルシウム塩を、増ちょう剤とする滴点250度以上の、いわゆるカルシウム複合石ケン基グリースと、固体潤滑剤、軟質金属粉末との組み合せからなることを特徴とする高温気密用コンパウンドグリース。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は、高温気密用コンパウンドグリースに関する。蒸気注入井又は蒸気その他の高温ガス、原油生産井に用いる油井管難手のコンパウンドグリースにおいて、水分と熱サイクルとグリースの相互作用を利用して、難手の高温気密性を高める効果のある組成で、構成される高温気密用途

のコンパウンドグリースに関する。特に重質油回収のためのスティームインジェクション用油井管難手に適したコンパウンドグリースに関する。

【先行技術とその問題点】

重質油の2次、3次回収技術として、蒸気注入法がある。高温高圧蒸気(最高354℃、178気圧)を地上から、油井管内を通して油層に導き、原油を温めることにより粘度を低下させ、油の流动性を促進し、回収を容易にする方法である。

米国で開発、実用化された本技術は、現在米国カリフォルニアを中心に世界各地で、広く実施されているが、しばしば、油井開発現場が大都市に隣接しているため、油井の安全性、環境汚染に対して、政府の厳しい法規が定められている。

油井保護管(ケーシングパイプ)及び、採油管(チューピングパイプ)からの蒸気、炭化水素ガス、あるいは蒸気と混合させる炭酸ガス等の地層へのリークは、井戸の爆発、又は地下水汚染等、多大の被害をもたらす。

第1図は、高気密性油井管難手の代表例を示し

たものである。第1図は、油井管難手の金属接触気密部を示し、第1図(a)は、その断面図、第1図(b)は、金属接触気密部拡大図である。気密は、雄ネジ先端と、雄ネジ最奥部の金属接触部で確保するように、設計されている。このネジ難手を含め、従来の金属対金属接触部を有する難手では、高気密性を達成するために、難手構造を工夫し、いかに接触部に高面圧を発生させるかに創意工夫があった。

しかし、実際の油井環境下では、高温昇温気及び、複合荷重負荷（内圧、外圧、軸力）等のために、金属接触部は、化学的、物理的変化が生じている。250 °Cを超える高温環境では、現行のリチウム石ケン又は、カルシウム石ケン基グリースでは、滴点降下、蒸発がおこり、加えて複合荷重を受けると、接触位置が動き、塑性変形していた所には、すき間が生じることが、懸念される。

例えば、蒸気注入井では、蒸気の対流、副射熱による難手の加熱現象のみならず、熱応力による複合荷重条件の苛酷化は、難手の高温気密性の要

求を切実なものとしている。

かかる、特殊油井環境に対しては、従来の金属接触一辺倒の難手設計では、気密性を保証することはむずかしい。従来通り、接触部を圧接して隙間を閉じるだけでなく、たとえ微細な隙間があつても、その間を充填物でシールする技術が考えられる等である。

従来のコンパウンド組成物は、カルシウム、リチウム、アルミニウムなどの金属石ケンを増ちょう剤としてこれに黒鉛、二硫化モリブデン、テフロンなどの固体潤滑剤や、銅、鉛、亜鉛などの金属粉及び、これらの酸化物などの固体粉末を添加したものである。これらグリースの滴点は、せいぜい200 °C前後で、温度が滴点近くになると、流れ出し高温気密性は期待できなかった。又滴点250 °C以上のウレアグリースをベースグリースに用いた発明もあるが、これらも325 °C-354 °Cにおける性能は定かでない。

従来からカルシウム複合石ケン基グリースは、高級脂肪酸と低級脂肪酸とのモル比の変換、用い

る脂肪酸の種類、製法等により、滴点300 °C以上のものや、高温で軟化しない耐熱性の良好な性状をもつものができている。しかし、高温でのシール性保持をグリースに求めた場合、気密性は滴点のみでは評価できない。たしかにグリースは、滴点近くになるとオイルに近い状態になり、流出してしまい気密保持は不能になってしまう。したがって高温気密性評価の一要素として滴点は、重要なが、この他の重要な要因として、流動性がある。グリースは、非ニュートン物体であり、塑性を有するため、外力を加えないと粘性を示さない。グリースに外力を加えると、組織間にズリ現象が生じ始め流動しはじめるが、この流動せしめるために要する最小のせん断応力を降伏値とゆう。グリースの流動特性を左右する要因には、ミセルの形状、大きさ、からみあい等の構造面に大きく依存し、さらに、熱的な要因を加味して考えると、グリースのもつ相転移が関係してくる。高温での、高気密性を保持するためには、高い温度条件下でより大きな外力（圧力）に対し流動しに

くい特性のあるグリース組成物が要求される。

【発明の目的】

本発明者は、上記の各種の問題点に着目し、より高温で高気密性を有するグリース組成物を、開発すべく継続努力した結果、カルシウム複合石ケン基グリースをベースにして、これに固体潤滑剤と軽質金属粉末とを組み合わせた、耐熱性のあるコンパウンド組成物を、見い出したものである。

本発明は、高滴点、高降伏値、熱硬化性を具備し、金属接触シール部の高温気密性を高めることを目的としたコンパウンドグリースに関するものであり、特に250 °Cから354 °Cに及ぶ高温環境に用いる油井管難手の金属接触シール機能を支援する為の高温気密用途コンパウンドグリースの発明である。

本発明の目的は、基油に鉛油及び、合成油を用い、高級脂肪酸と低級脂肪酸とを組み合せたもののカルシウム塩、いわゆるカルシウム複合石ケンを増ちょう剤に用いたグリースをベースに、固体

潤滑剤と鉄質金属粉末とを組み合した高温気密用コンパウンドグリースを提供する事にある。実用上は、250℃から354℃高温度環境にさらされる蒸気注入用油井管離手、及び、他の高温環境に用いる離手に高気密性を付与することを狙っている。

【問題点を解決するための手段】

本発明者は、上記の点に着目し、より高温で高気密性を有するグリース組成物を、開発すべく鋭意努力した結果、カルシウム複合石ケン基グリースをベースにして、これに固体潤滑剤と鉄質金属粉末とを組み合せた、耐熱性のあるコンパウンド組成物を、見い出したものである。

すなわち本発明に係る高温気密用コンパウンドグリースは、鉄油及び、合成油をベースに、脂肪酸がステアリン酸のような高級脂肪酸と、酢酸のような低級脂肪酸とを、組み合せたもののカルシウム塩を、増ちょう剤とする滴点250度以上の、いわゆるカルシウム複合石ケン基グリースと、固体潤滑剤、鉄質金属粉末との組み合せからなるこ

とを特徴とする。

本発明を構成するベースグリースの基油としては、通常の鉄油系、又は合成油系の潤滑油を使用する。鉄油系潤滑油としては、石油系鉄油、例えば、必要な油の性質を得るために、原油を蒸留して得られる潤滑油分を、任意の精製処理（酸処理、溶剤精製、白土処理、水素化処理）により精製した石油系鉄油がある。又、合成油系潤滑油としては、ジエステルやポリオールエステルなどのエステル油、直鎖アルキルベンゼンゼンや、分枝アルキルベンゼン等のアルキルベンゼン油、ポリブテン、ポリαオレフィン等のポリオレフィン油、この他にポリグリコール、ポリフェニルエーテル、シリコーン油、フッ素化物等がある。

更に、添加剤類としては、従来から使用されているもの、即ち、除化防止剤、防錆剤、油性向上剤、極圧剤、増粘剤、消泡分散剤等を、適宜使用することができる。

本発明を構成するベースグリースの増ちょう剤原料として脂肪酸があるが、当該脂肪酸はステア

リン酸のような高級脂肪酸と、酢酸のような低級脂肪酸とを、組み合せたものを使用する。

本発明を構成するベースグリースの増ちょう剤原料としての高級脂肪酸類は、通常、動植物油脂から導かれる脂肪酸、又は、かかる脂肪酸と動植物油脂との混合物を意味し、脂肪酸は一種類でも混合物でもよい。動植物油脂から導かれる市販の脂肪酸は、通常完全に加水分解された純粋の脂肪酸からだけなるものではなく、少量の未反応の油脂が混入しているものもあるが、これらも使用可能である。

一般的には、炭素数10~22の飽和及び、不飽和脂肪酸とそれらのグリセライト、又はエステルの単体もしくは混合物である。かかる脂肪酸の代表的な例は、大豆油、菜種油、ヌカ油、綿実油、ヒマシ油、バーム油、ヤシ油、牛油、豚油、羊毛油、棕櫚油、魚油から導かれる脂肪酸、及びこれらの脂肪酸と上記油脂との混合物、さらには、それらを水添したものである。これらを構成する主な、脂肪酸は、ラウリン酸、ミリスチン酸、バル

ミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸である。

本発明に係るカルシウムコンプレックスグリースを形成するためには、上記高級脂肪酸に加えて、低級脂肪酸の組み合せが必要である。これらの低級脂肪酸は、炭素数2~6の飽和、又は不飽和のモノ、ジ、トリカルボン酸例えば、酢酸、ブロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸等であり、この他にも、乳酸、クエン酸、酒石酸などのヒドロキシ誘導体も、使用可能である。好ましくは、炭素数2~4の低級脂肪酸で、特に、酢酸が、好ましい。

上記高級脂肪酸と、低級脂肪酸とのモル比は、1:0.5から1:3まで変換できるが、好ましくは、1:1モルである。高級脂肪酸と水酢酸の場合、上記モル比を大きくしてゆくと硬化現象が著しく大きくなるが、生成されるグリースのちょう

度は軟らかくなる傾向を示す。このように上記モル比が熱サイクルによる硬化度合に大きく関係してくる。高級脂肪酸と氷酢酸の場合、上記の現象を考慮し一番バランスのとれた比率が1:1のモル比である。

これらの脂肪酸類の、ケン化に供する金属塩として、消石灰のようなカルシウムの水酸化物や、カルシウムアルコラートのようなものが有効である。カルシウムアルコラートは、アルコール部分が、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等で、これらのすべての化合物、すなわちメチルオキシド、エチルオキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド等が、利用できる。又これらのアルコール基を混在させたものも利用し得る。

本発明の、コンパウンド組成物にあっては、上記グリース30~60%と固体潤滑剤と軟質金属粉末からなる、最大粒径がいずれも50ミクロン以下の固体粉末、40~70%が添加されている。

11

大きなものを使用すると、かえって気密シール性を、阻害する結果となるそこで、固体粉末の粒径は、50ミクロン以下がのぞましい。

固体潤滑剤と軟質金属粉末との使用割合は、固体潤滑剤1重量部に対して、軟質金属粉末2~3重量部の割合が、好ましい。

軟質金属粉末は、1種類のみの添加でもよいが、特に好ましいのは、鉛粉、亜鉛末、銅粉の3種の組み合せがよい。

【作用】

本発明のカルシウム複合石ケン基タイプのベースグリースは、300°C以上の高い滴点をもち、300°Cを越えてもグリース状を保持すると共に、相転移温度も高く、外圧に対し、強い抵抗力を示す。

本発明のカルシウムコンプレックスグリースは、高温-常温-高温の熱サイクルを、繰り返し受ける蒸気注入下の条件下では、硬化が促進される事により、その効果が、増幅される。さらに、蒸気が介在する実戸の環境下では、その結果

固体潤滑剤としては、従来から各方面の潤滑に供している、黒鉛、ニス化モリブデン、ニス化タンゲステン、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、窒化ケイ素等の無機物と、ポリテトラフルオロエチレン、ポリカーボネート、アセタール、ナイロン66、ポリイミド及び、有機モリブデン等の有機物が、有効である。

軟質金属粉末としては、鉛粉、亜鉛末、銅粉、アルミ粉、鉛粉等があり、これらの酸化物も有用である。

固体粉末の最大粒径が、50ミクロンより大きくなると、摩擦面に導入される際、群を生じ、潤滑性が低下し、反対に、粒子径が小さくなると、一般に気密シール性が低下する傾向があり、そのため、従来のコンパウンド類は、100ミクロン以上の、かなり大きな粒子を、含有させていた。

しかし、本発明のように、さらに高温、高圧の条件での気密シール性保持とゆう、苛酷な条件が付与されていると、ジョイント部分の材質面や、加工精度の向上などの、技術開発が進み、粒径の

12

が、特に顕著にあらわれる。以下の表1のデータは、本発明のベースグリースを、蒸気有無の条件下で、150°Cで数時間加熱した後、放冷後の性状をチェックしたデータである。表1から明らかのように加熱サイクルを繰り返し行うことによってちょうど度の硬化をもたらす。硬化する度合は単に加熱のみの状態より蒸気存在下の条件下の方が著しい。これがためにグリースの降伏値が上り、シール性を向上させる効果をもたらす。

試験項目	条件	従来品リチウム		本発明カルシウム複合		331
		蒸気加熱のみ	蒸気加熱+加熱のみ	蒸気加熱	蒸気加熱+加熱のみ	
150°C×24H (1サイクル目)	UP 加熱保持後、冷却	18.4	21.8	28.1	29.6	
150°C×24H (2サイクル目)	UP 加熱保持後、冷却	12.1	17.0	27.9	28.9	
150°C×24H (2サイクル目)	UP 加熱前	3.32				

表 1

15

与させるにはガスの押し出し圧力に、打ち勝つだけのせん断抵抗を、持つように、コンパウンドグリースを処方すればよい。

第3図に、高圧ガスと、そのリーキを食い止めるコンパウンドグリースとの、力の釣合いを図示した。

リーキ阻止に必要な、コンパウンドグリースのせん断応力は、以下のように導き出される。

$$\text{ガスのグリース押し出し力} = P_{in} \times \pi r^2$$

$$\text{キャビラリー圧力} = 2P_{ca} \times \pi r^2$$

$$\text{コンパウンドグリースの流動抵抗} = \tau \times 2\pi r L$$

$$P_{in} \times \pi r^2 = 2P_{ca} \times \pi r^2 + \tau \times 2\pi r L$$

$$\text{ここで } P_{ca} \times \pi r^2 = 0$$

$$\text{故に } \tau = P_{in} / 2L$$

ここで、 τ は、コンパウンドグリースが流れ出す迄は、グリースの降伏値であり、流動開始後は、グリースの見かけ粘度に相当する。

以上のコンパウンドグリースが、気密に果たす役割の解説を踏まえて、本発明のコンパウンドグリースの優位性を、第4図で説明する。

硬化が進行すると、グリースのもつ降伏値が上り、外圧に対して流動しにくい効果が増強される。この傾向は、サイクルを繰り返す事により、ますます、促進され、より強固になる。そのため、気密シール性をより向上させる効果をもたらす。硬化のメカニズムに関しては、今だ解明されていないが、製法、配合割合等の、条件により微妙に変ってくる。又、水分の存在下では、これが媒介的作用をして重合が進み、硬化が、促進されるといわれている。

コンパウンド組成物に、添加されている固体潤滑剤や軟質金属粉末は、締めつけの際、又は温度条件の変化による膨張、圧縮の条件下でのネジかん合部の潤滑性と高気密性を、保持させる助剤の目的で、添加されたものである。

第2図は、金属接合部の圧着状況、グリースの分布状況の模式図である。蝶手の接合部から、ガスは侵入し、圧着部の隙間にトラップされたコンパウンドグリースを、押し出しながらリークしようとすると。コンパウンドグリースに、気密性を附

16

本発明のコンパウンドグリースは、高温-常温-高温の熱サイクルを、繰り返し受けると、硬化が促進される。この硬化傾向は、蒸気が介在する条件下では、ますます促進され硬くなつてゆく。硬化の促進度合は、サイクルの回数が進むにつれて、少くなつてゆき、やがては、一定の値になり、硬化は止まる。

この現象を、図示したのが、第4図のグラフである。熱サイクルを、繰り返し行う事により常温でのちよう度が、小さくなる傾向を示すと共に、硬化したものが、温度によりちよう度が、どのようなカーブで変化してゆくかを示している。又、“蒸気存在下”(実線)“加熱のみ”(点線)等の各々の条件による相違も示している。グリースは、ベースオイル中に、石けんミセル等が、網目構造を形成している。一般にちよう度が小さいとゆう事は、この網目構造が、三次元的により高密度に存在している事を示している。

グリースは、非ニュートン流体であり、そのままで放置された状態では、三次元的な網目構造を

維持し、非流動性を保持し、粘性を示さない。

これに、ある方向性を持った外力を加えて行くと、三次元的な網目構造は崩れて行き、力の方向と平行に、ミセルが配列し始め、ついに流動を開始する。流動をしあじめる時点を、降伏点と呼ばれている。さらに、外力を強めてゆくと、ミセルは力の方向と完全に平行に配列し、粘度が低下してゆき、より容易に流動するようになる。そして、しまいにはグリースのベースオイルの粘度と、ほぼ同じになる。非ニュートン物体であるグリース組成物が、より高い圧力に対し、非流動性を維持し得る為には、より高い降伏値をもたせることが必要となる。

このための手段として、グリース組成物により強固な結びつきをもつ、三次元的網目構造を、より密に形成させる必要がある。ミセルが強固な結びつきと、より密に存在すれば、外力による配向性に対し強い抵抗力をもち、その結果流動しにくい特性をもつ。

本発明のコンパウンドグリースの、ベースとな

19

いで、80～85℃で脂肪酸類が溶解した段階で消石灰を少量の鉛油に分散させたものを反応系内に入れる。消石灰の代りにカルシウムアルコラートを用いてもよく、アルコラートの方が反応性がよい。これらカルシウム塗を投入した時点では分散性をよくする目的で一時加熱を中断しある時間よく搅拌する必要がある。この時点での分散が不充分だと粒が生じ外観を著しく阻害するばかりでなく未反応物を多く残す結果となる。

この時点では、反応をより効率よく進めるためと、石けん粒子が析出しないようにする目的で、ダブルアクション装置を用いてはげしく搅拌するか、反応装置外に、ディスパーム等の装置を付設して、製造途中に循環ミル処理して、粒子を粉砕する等の操作をするとより有効である。反応によって副成される水や、アルコール類は、適宜加熱によって蒸発してゆくが、この間の温度上昇は、比較的ゆるやかに行う必要がある。この後温度を、195～200℃まで上げ、15～30分間保持した後、搅拌しながら放冷もしくは急冷する。一般

るグリース組成物は、その特性として強固な結びつきと、ち密なミセル構造をもつように設計されたもので、さらに、製造面に於いても十分に配慮して、形成されたものである。

もうひとつの有効な手段として、ちょうどより硬くする方法があるが、あまり硬くすると、塗布する際、作業性に問題が生じ、均一に塗れない等の難点がある。

本発明のコンパウンドグリース組成物は、塗布の時点では柔かく、ネジ面への均一な塗布が容易にでき、作業性の面で優位であるばかりでなく、実戸戸での使用においては、熱サイクルによる硬化が進む事により、蒸気圧力に対しより強い抵抗力をもち、ますます気密シール性を向上させるとゆう特性を発揮する。

【実施例】

本発明にかかるカルシウムコンプレックスグリースの調製は、まず適量の基油中に、酢酸等の低級脂肪酸類と、牛脂脂肪酸等の高級脂肪酸類を添加し、加熱溶解後、油中によく分散させる。つ

20

にカルシウム複合石けんタイプグリースは最高温度220℃まで上げるとかたくなる現象がみられ、従来のこの種グリースの製法ではこの温度まで上げるのが通常であったが、本発明に係るグリースは蒸気存在下での熱サイクルによる硬化促進を目的とするため200℃以下にとどめている。この時点での微妙な差が目的とする硬化現象に大きく関与する。放冷後、各種添加剤及び、金属粉末類を添加し、よく搅拌して均一に分散させる。必要に応じて、ディスパームや、三段ロールミルにかける。

配合例

牛脂脂肪酸	13.6 重量%
冰酢酸	2.8 重量%
消石灰	3.5 重量%
鉛油	80.0 重量%

鉛油35と、牛脂脂肪酸、冰酢酸を反応釜に盛り込み、搅拌しながら加熱し、溶解させる。温度が、80～85℃になった時点で、消石灰を少量の鉛油に分散させた物を、添加する。この時点で、一時加

21

—782—

22

熱をやめ、よく攪拌して分散をよくする。その後、再び加熱を開始し、100 °C付近で、蒸気発生に伴う吹きが見られるが、さらに温度を上げ、185 ~ 200 °Cで、15~30分間保持した後、残りの醤油を添加し、冷却する。十分に冷却した後で、調製油や添加剤類、固体潤滑剤、金属粉末等を添加し、よく分散させた後、ディスパームルをかけ、外観を円滑にする。

このようにして、調合された本発明に係るコンパウンドグリースは、蒸気注入弁をショミレートする試験板を用いて、高温気密性をテストし、その優位性を確認した。

第5図に、試験機の構成をしめす。サンプルは、最高354℃迄の種々の温度レベルに加熱し、盤手内部には、その温度の飽和蒸気圧力に相当する窒素ガス圧力をかけた。又、サンプルは、軸方向に完全拘束されているため、温度の昇降に応じて最高材料の耐力に匹敵する熱応力を受ける。第6図には、熱サイクルを金属シール結合部に与えたときの軸方向の熱的強制圧迫荷重の挙動の一例

23

表 2 コンバウンドグリース特性値			
試験項目	条件	本発明コンバウンドグリース	比較コンバウンドグリース
基油	-	植物油 (425 cst)	植物油 (130 cst)
ショクナータイプ	-	カルシウム複合 (脂肪酸: 鹽酸ステアリン酸) カルシウムアルコロート	Li石けん
稠度	25°C up ℃ 250×100 hr	334 30.0 1.03	331 19.5 3.0%以上
見掛け粘度 25°C poises	せん断率 0.645 sec-1 2.01 " 6.29 "	1115 398 141	3045 163 447
隆伏点	25°C	719 dyn/cm ²	1964 dyn/cm ²
コンバウンド 成分重量%	ベースグリース 黒鉛 石墨 粉 鉛 粉 鉛 粉	3.6 1.8 3.0 1.2 2.3 3.3	6% 5% 5% 3% 3% 3%
			同左

として、離手が受けける温度、荷重サイクル図を示す。圧力は、常に178気圧に付与している。第7図に、ガスリークテストの結果を示す。

螺手は、API 規格のラウンドネジ（第 8 図(a)）、バットレスネジ（第 8 図(b)）、それに第 1 図に示す金属接触気密部を具備するもの（第 8 図(c)）の 3 種である。

材料の耐力は、55ksi (K55)、80ksi (L80) の2種類、ネジ及び金属接触部のコーティングは、金属メッキ（銅）又はリン酸塗処理を施した。

コンパウンドグリースは、現行コンパウンドグリースと、本発明のカルシウム複合タイプシッパーの、2試料について実験した。(コンパウンドグリースの組成を表2に示す)

24

カルシウム複合シックナータイプコンパウンドグリースは、ネジのクリアランスの小さいAPIラウンドネジと、金属接触部を有する歯手において、高温気密性を実施した。

特に、金属接触型歯手に適用すれば、所期の目的温度 250 °C 以上 354 °C 迄の高温気密性が、保持できる事が判った。一方、現行コンパウンドグリース塗布歯手では、金属接触型歯手を用いても、325 °C が気密保持の限界である事が判った。

このように、本発明のコンパウンドグリースは、高温使用の離手の気密性を高めるシール材として、十分機能することが実証された。以下 証として、離手の高温（354 ℃）気密試験終了後の金属接着シール部に付着したコンパウンドグリースの、劣化状況をカルシウム複合タイプシックナーグリースと、現行コンパウンドグリースについて説明する。

付着物は、いずれも黒色炭化状で、粉末に近い状態であるが、本発明品の方が、現行品より、油

分が多く残っている。（前者の残留油分23%に対し後者は12%）

付着物の電子顕微鏡観察では（写真1は、本発明品のカルシウム複合タイプコンパウンドグリースの電子顕微鏡写真、写真2は、リチウム石けんタイプコンパウンドグリースの電子顕微鏡写真）、本発明品は、ミセルの形状が、加熱前後で変化がないのに対し、現行品は、ミセルの状態がかなり細くなり、密度も、マバラになっている。これらの差は、高温における軟化、流動の相違を裏付けている。

【発明の効果】

本発明に係る高温特性の優れた油井管用コンパウンドグリースは、塗布の時点では柔かく、ネジ面への均一な塗布が容易にでき、作業性の面で優位であるばかりでなく、実井戸での使用においては、熱サイクルによる硬化が進む事により、蒸気圧力に対しより強い抵抗力をもち、ますます気密シール性を向上させるとゆう特性を發揮するという効果を有する。

27

は、ガスリークテストの結果説明図、第8図(a)第8図(b)第8図(c)は、高温気密性試験に用いたネジ難手の説明図、写真1は、本発明品のカルシウム複合タイプコンパウンドグリースの電子顕微鏡写真、写真2は、リチウム石けんタイプコンパウンドグリースの電子顕微鏡写真である。

硬化が進行すると、グリースのもつ降伏値が上り、外圧に対して流動しにくい効果が増強される。この傾向は、サイクルを繰り返す事により、ますます、促進され、より強固になる。そのため、気密シール性をより向上させる効果をもたらす。

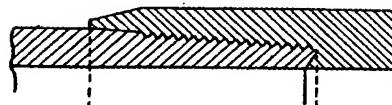
特に250 °Cから354 °Cに及ぶ高温環境蒸気圧にさらされる蒸気注入用油井管難手、及び、他の高温環境に用いる難手に高気密性を附与するという効果を有するので有用である。

4. 図面の簡単な説明

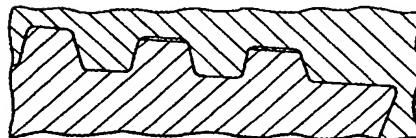
第1図は、金属接触気密部を具備する油井管難手を示し、第1図(a)は、その断面図、第1図(b)は、金属接触気密部拡大図、第2図は、金属接触シール部の圧着状況展開図、第3図は、コンパウンドグリースの気密機構説明図、第4図は、コンパウンドグリースの気密特性パラメータ（熱サイクル硬化、温度ちょう度変化）の説明図、第5図は、高温気密試験機の構成図、第6図は、供試難手の受ける荷重・温度サイクル図、第7図

28

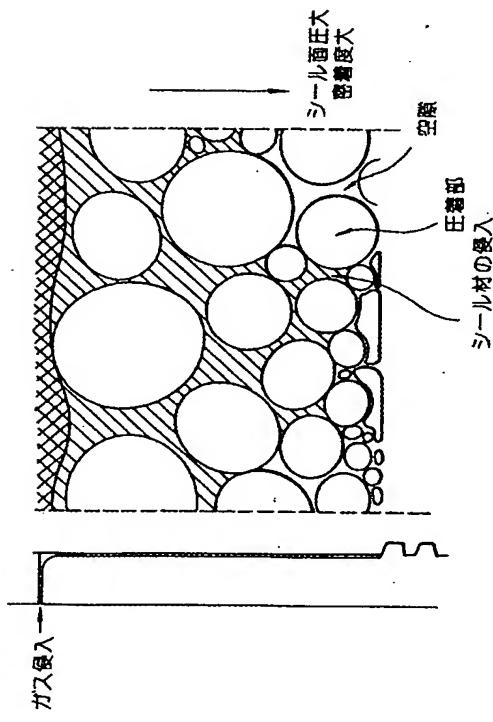
第1図(a)



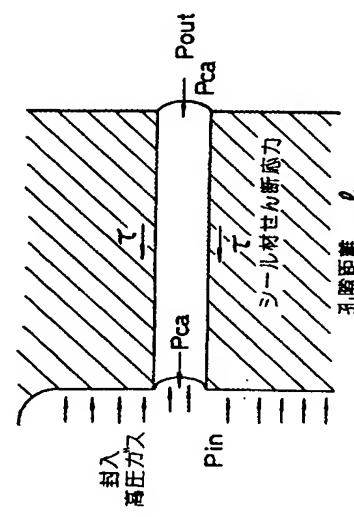
第1図(b)



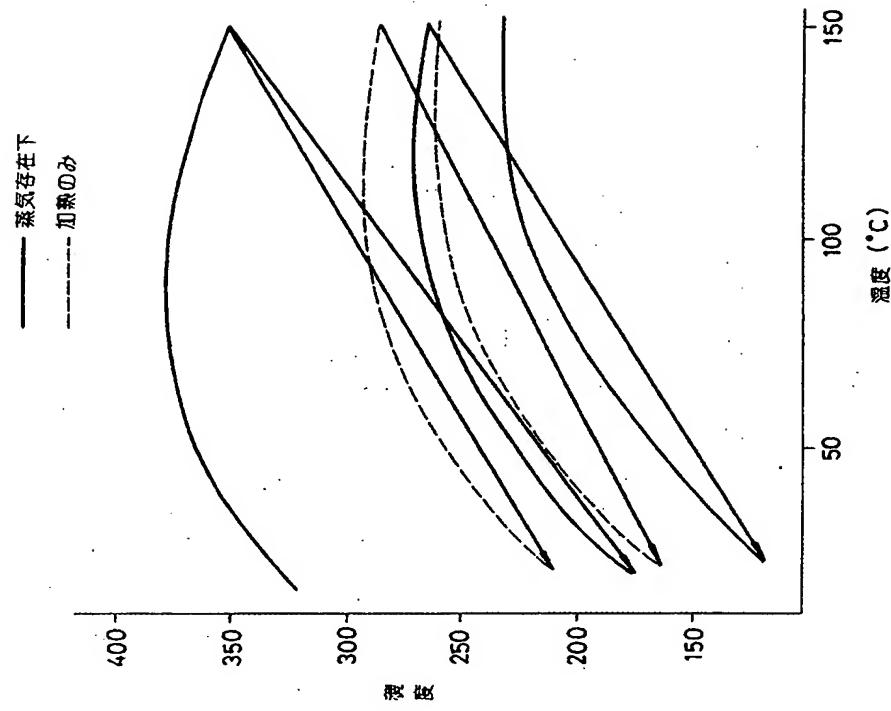
第 2 図



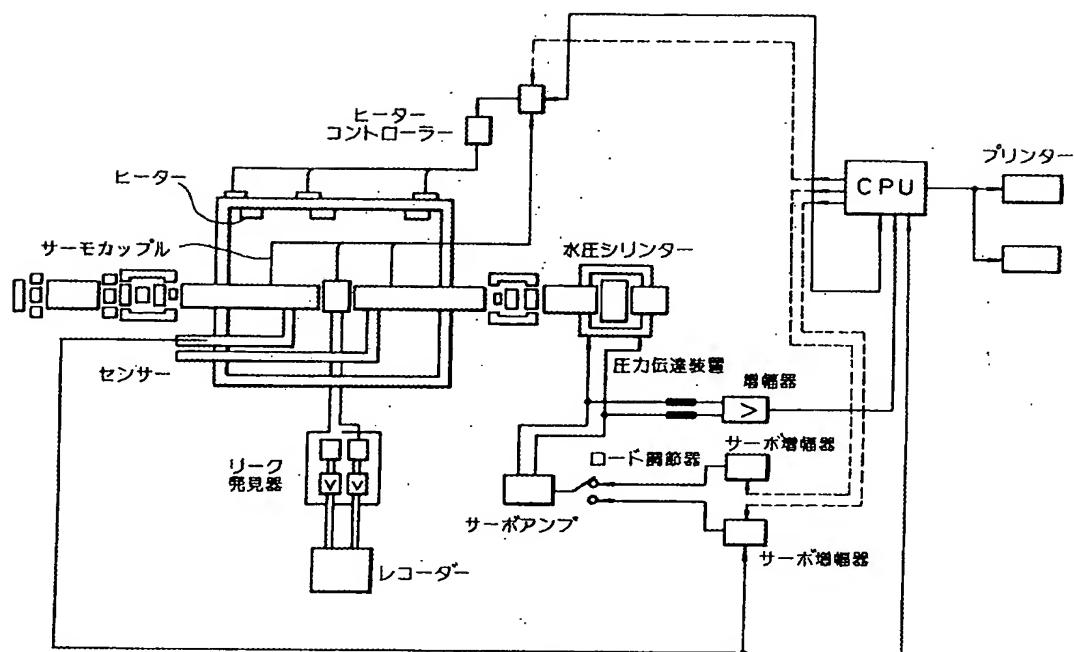
第 3 図



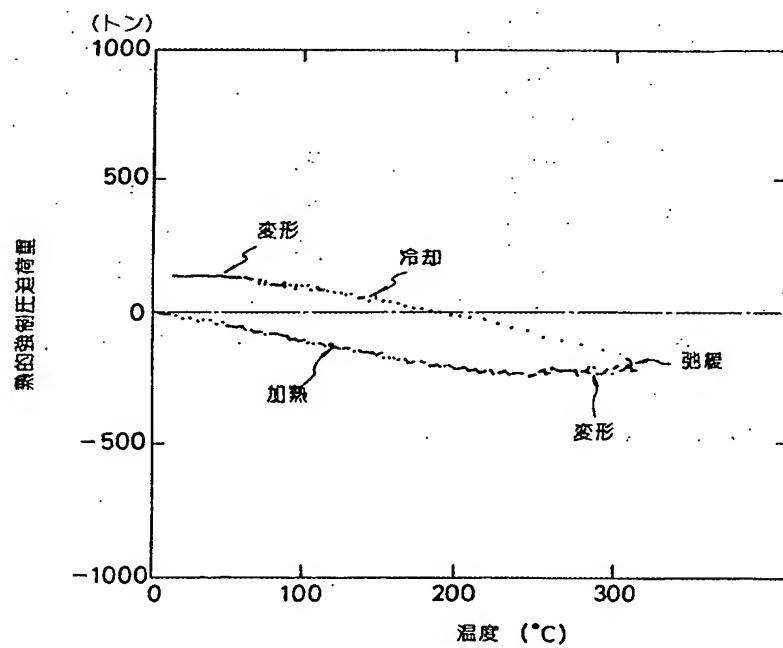
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

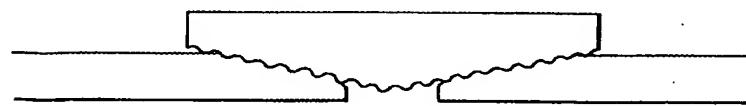
締手の種類	材質	コーティング	200	250	300	350	°C
API ラウンドネジ	K 55	銅メッキ		●			
	L 80	マンガン-磷酸	○	○	○	●○←	
API バットレスネジ	K 55	銅メッキ	●				
	L 80	マンガン-磷酸		●			
金属接触シール	K 55	銅メッキ		○	○	○	●○←
	L 80	マンガン-磷酸			○	○	●○←

記号 ○ : リチウム石けんコンパウンドグリース、リークなし。

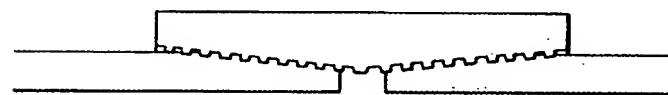
● : リチウム石けんコンパウンドグリース、リーク。

○← : カルシウム複合コンパウンドグリース (本発明品) リークなし。

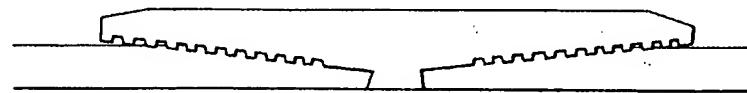
第 8 図 (a)



第 8 図 (b)



第 8 図 (c)



第1頁の続き

⑤Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号
//C 10 M 169/02		
101:02		
117:02		
103:04		
103:02)	Z	6779-4H
C 10 N 10:02		
10:04		
10:08		
20:00	A	6779-4H
30:00	Z	6779-4H
30:02		
30:08		
50:10		

手続補正書(方式)

平成1年3月15日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第294722号

2. 発明の名称

高温特性の優れた油井管用コンパウンドグリース

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区西六郷3丁目22番5号

名 称 株式会社 日本醸油 (ほか1名)

4. 代理人

住 所 〒105 東京都港区虎ノ門1丁目7番9号麻森ビル

電話 03(508)0238番

氏 名 (8088) 弁理士 小 田 治 親 (辨)

5. 補正命令の日付(発送日) 平成1年3月7日

ED:合士

6. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

7. 補正の内容

明細書第29頁第3行目乃至第6行目の「、写真1は、本発明品のカルシウム複合タイプコンパウンドグリースの電子顕微鏡写真、写真2は、リチウム石けんタイプコンパウンドグリースの電子顕微鏡写真」を削除する。

方式審査
平林